

С.В. Якубовская¹, канд. техн. наук; А.А. Корбит¹,
В.А. Филимонов², канд. техн. наук; Е.П. Ходан¹
(БНТУ¹, г. Минск; ГНУ «ФТИ НАН Беларуси»², г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА

Для повышения физико-механических (твёрдости, прочности, износостойкости) и химических (сопротивление коррозии) свойств поверхностного слоя изделий используются композиционные электрохимические покрытия (КЭП), в том числе на основе никеля, содержащие ультра-, наноразмерные частицы упрочняющей фазы, например, нитрид бора. Однако получение подобных КЭП сопряжено с рядом проблем: электролиты-суспензии, содержащие наноразмерные частицы неустойчивы из-за их склонности к агломерации, что сопровождается понижением стабильности суспензий и ухудшением эксплуатационных характеристик покрытий.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния режимов процесса электролиза на стабильность электролитов-суспензий карбамид–нитрид бора (гексагональный, нестехиометрический) и микроструктуру композиционных покрытий (Ni-B)-BN.

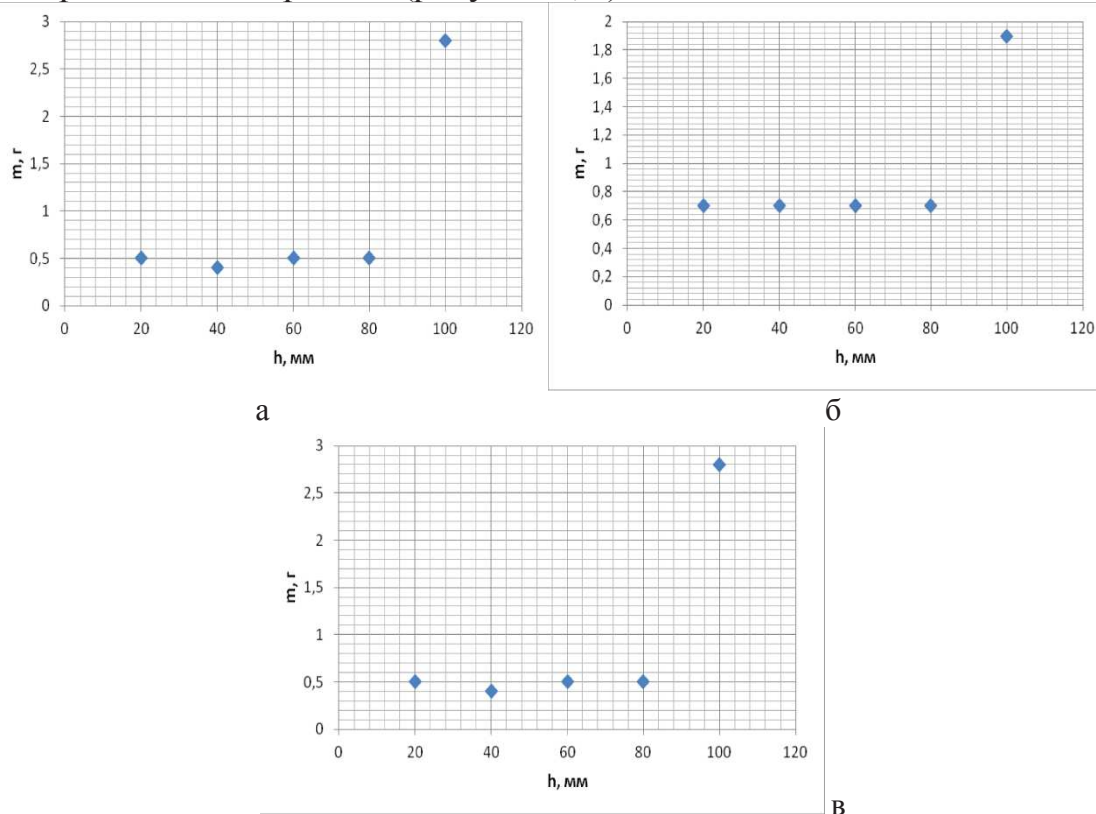
Электрохимическое осаждение покрытий проводили из электролитов-суспензий карбамид–хлорид никеля–нитрид бора при стандартной схеме электролиза. Стабильность электролитов характеризовали распределением (содержанием в г) твёрдой фазы нитрида бора по высоте слоя электролита.

Исследование морфологии и микроструктуры поверхности покрытий (Ni-B)-BN осуществляли на растровом электронном микроскопе VEGA/TESCAN (Япония).

Согласно полученным экспериментальным данным, выдержка электролита при 380–425 К в режиме электролиза сопровождается расслоением частиц нитрида бора по высоте столба электролита. При этом (рисунок 1), при повышении температуры электролиза от 380 до 425 К, а также продолжительности процесса эффект расслоения частиц нитрида бора усиливается, а стабильность электролита уменьшается. Следует отметить, что концентрация частиц гексагонального нитрида бора в придонной области (20 мм от дна столба электролита) близка к соответствующим значениям в центральной части электролита (20–80 мм по высоте столба электролита).

Подавление седиментации агломератов из частиц

гексагонального нитрида бора и обогащение поверхностного слоя электролита показывает, что причиной распада суспензии является выделяющийся в процессе электролиза водород и газообразные продукты разложения карбамида. Так, после 60 мин электролиза большая часть частиц гексагонального нитрида бора находится на поверхности электролита (рисунок 1, а).



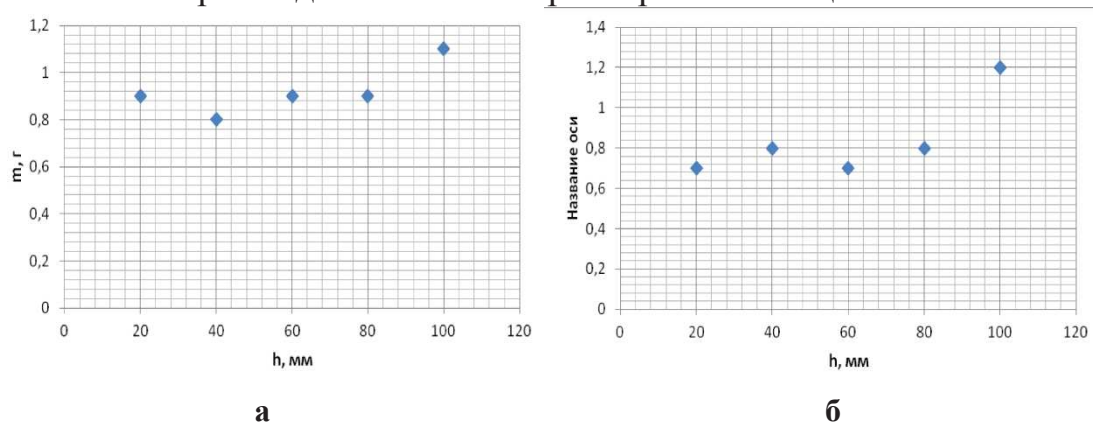
а – 380 К, 60 мин; б – 425 К, 30 мин; в – 425 К, 60 мин

Рисунок 1 – Распределение частиц гексагонального нитрида бора (по массе) по высоте столба электролита после электролиза. Плотность тока 15 мА/см²

Иная картина наблюдается в электролитах, содержащих суспензию прекурсора гексагонального нитрида бора (нестехиометрический нитрид бора). Расслоение электролита (без седиментации) отмечается только после 3 ч электролиза при повышенной плотности тока (30 мА/см²) (рисунок 2). Формирование дисперсных частиц (агломератов) нестехиометрического нитрида бора и их седиментация наблюдается после 5 ч выдержки электролита при 425 К.

Характер зависимости изменения массы частиц нестехиометрического нитрида бора по высоте электролита показывает, что конвекционное перемещение электролита не влияет на характер распределения частиц нитрида бора (рисунок 2). Большая стабильность суспензий на основе нестехиометрического нитрида

бора по сравнению с суспензиями с гексагональным нитридом бора обусловлена смачиванием частиц нестехиометрического нитрида бора расплавом карбамида и меньшими размерами частиц.

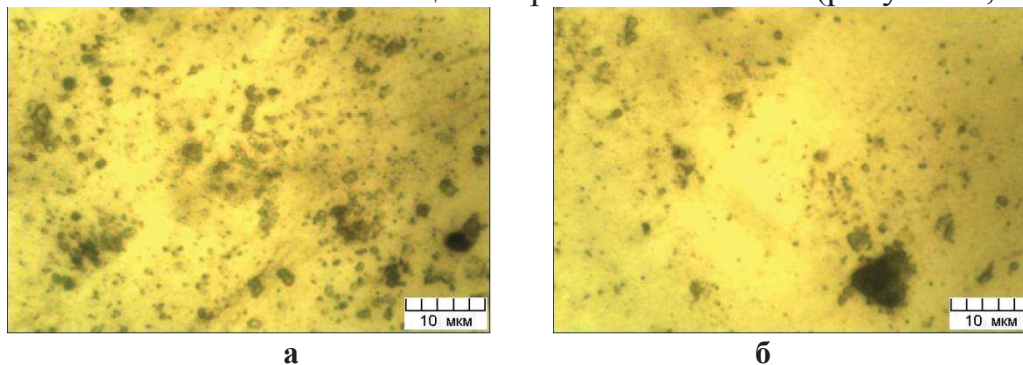


а – 380 К, 180 мин; б – 425 К, 180 мин

Рисунок 2 – Распределение частиц нестехиометрического нитрида бора (по массе) по высоте столба электролита после электролиза.

Плотность тока 30 мА/см²

Микроструктура КЭП никель–гексагональный нитрид бора зависит от длительности эксплуатации электролита (рисунок 3). В начальный период эксплуатации (до 20 мин) содержание частиц нитрида бора в электролите максимально. Плотность частиц нитрида бора в покрытии также максимальна (рисунок 3, а). После 180 мин эксплуатации концентрация частиц в электролите снижается более чем в 2 раза, размеры частиц (агломератов) достигают максимальных значений и плотность частиц в покрытии снижается (рисунок 3, б).

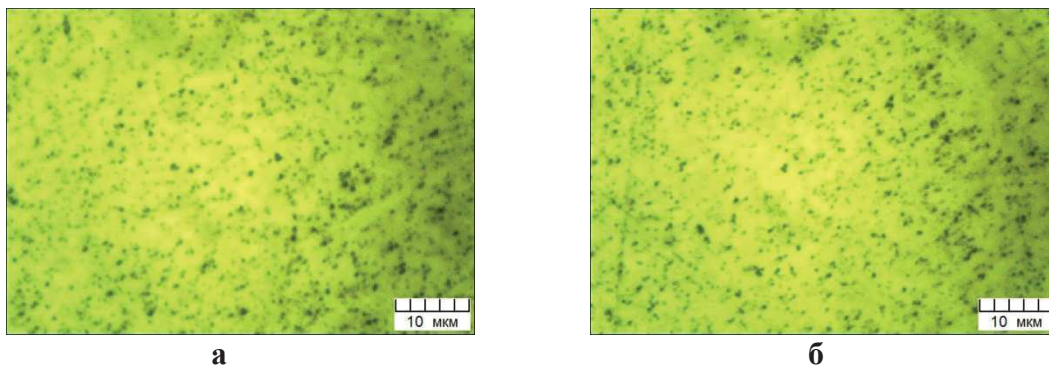


а – осаждение из свежеприготовленного электролита;
б – осаждение после эксплуатации в течение 180 мин

Рисунок 3 – Микроструктура КЭП никель–гексагональный нитрид бора.

Температура 425 К, плотность тока 15 мА/см²

В то же время микроструктура КЭП никель–нестехиометрический нитрид бора слабо зависит от длительности эксплуатации электролита. Концентрация, морфология, микроструктура, размеры частиц нитрида бора в покрытиях, осажденных из электролитов с различной длительностью эксплуатации изменяются незначительно (рисунок 4).



а **б**
 Длительность эксплуатации электролита, мин: а – 60; б – 180
Рисунок 4 – Микроструктура КЭП никель–нестехиометрический
нитрид бора. Температура 425 К, плотность тока 30 мА/см²

Таким образом, стабильность электролитов-суспензий систем карбамид–гексагональный (нестехиометрический) нитрид бора зависит от степени взаимодействия поверхности частиц с расплавом, т.е. от смачивания поверхности частиц нитрида бора расплавом и режимов процесса электролиза.

В случае системы карбамид–гексагональный нитрид бора расслоение суспензии и уменьшение стабильности происходит в результате адсорбции водорода на поверхности частиц гексагонального нитрида бора. Повышение температуры электролиза интенсифицирует конвекционное перемешивание расплава и перенос частиц (агрегатов) в катодную область, где происходит адсорбция водорода на поверхности агломератов и вынос их на поверхность раздела расплав–воздух. Увеличение плотности тока усиливает выделение водорода и уменьшение стабильности электролитов-суспензий на основе карбамида.

В системе карбамид–нестехиометрический нитрид бора более высокая стабильность электролитов-суспензий и равномерность распределения частиц в объеме электролита обусловлена смачиванием поверхности частиц нитрида бора и образованием поверхностного адсорбционного слоя молекул карбамида на частицах, препятствующих их агрегации. Незначительная степень агломерации частиц нитрида бора в исследуемых условия процесса электролиза свидетельствует о том, что причиной распада суспензии является адсорбция водорода поверхностью частиц, а не агломерация меньших по размеру частиц. С повышением температуры электролиза и плотности тока стабильность суспензии карбамид–нестехиометрический нитрид бора понижается вследствие интенсификации конвекционного перемешивания расплава и усиления выделения водорода.